d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de

Docteur de Spécialité en Métallurgie

par

Abderrahman BACHA

Ingénieur E.N.S.E.E.G.

Contribution à l étude thermodynamique des systèmes Lanthanides-Etain

Soutenue le 18 Janvier 1973 devant la commission d'examen

MM.	E . BONNIER	Président
	P . DESRE	Examinateurs
	J.C . MATHIEU	
Mme	A . PERCHERON	

N d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de

Docteur de Spécialité en Métallurgie

par

Abderrahman BACHA

Ingénieur E.N.S.E.E.G.

Contribution à l étude thermodynamique des systèmes Lanthanides-Etain

Soutenue le 18 Janvier 1973 devant la commission d'examen

MM.	E . BONNIER	Président
	P . DESRE	Examinateurs
	J.C . MATHIEU	
Mme	A . PERCHERON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A mes Parents

A Monsieur le Professeur BONNIER

L'étude développée dans ce mémoire a eu pour cadre le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie Métallurgiques de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, dirigé par Monsieur le Professeur E. BONNIER.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur E. BONNIER de m'avoir permis de préparer ce travail, et de me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'adresse à Monsieur le Professeur P. DESRE l'expression de ma profonde gratitude pour sa participation au jury de ma thèse et pour le soutien constant qu'il a bien voulu m'apporter.

Monsieur J.C. MATHIEU, chargé de recherche au C.N.R.S., a dirigé mon travail et en a suivi pas à pas le déroulement. Son attention particulière et ses encouragements amicaux ont largement contribué à la réussite de ce travail. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Madame A. PERCHERON, chargé de recherche au C.N.R.S. au Laboratoire des Terres Rares de Bellevue, a collaboré directement à ce travail. Je lui exprime ma reconnaissance et la remercie d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Madame C. CHATILLON pour sa collaboration et son soutien au cours de la réalisation de ce travail.

A tous mes camarades de laboratoire, j'exprime ma sympathie pour l'atmosphère cordiale qu'ils ont su créer.

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à une recherche systématique sur les interactions Lanthanides-Etain. Ces dernières sont en particulier traduites par la chaleur de dissolution, $\Delta\bar{H}^{T}_{<Ln>}$ des métaux des terres rares dans l'Etain liquide, ainsi que par la chaleur de formation de composés intermétalliques tels que ceux du type $LnSn_3$. Les résultats expérimentaux les plus abondants portent sur la mesure de $\Delta\bar{H}^{T}_{<Ln>}$. Ils sont rassemblés dans la figure 1.

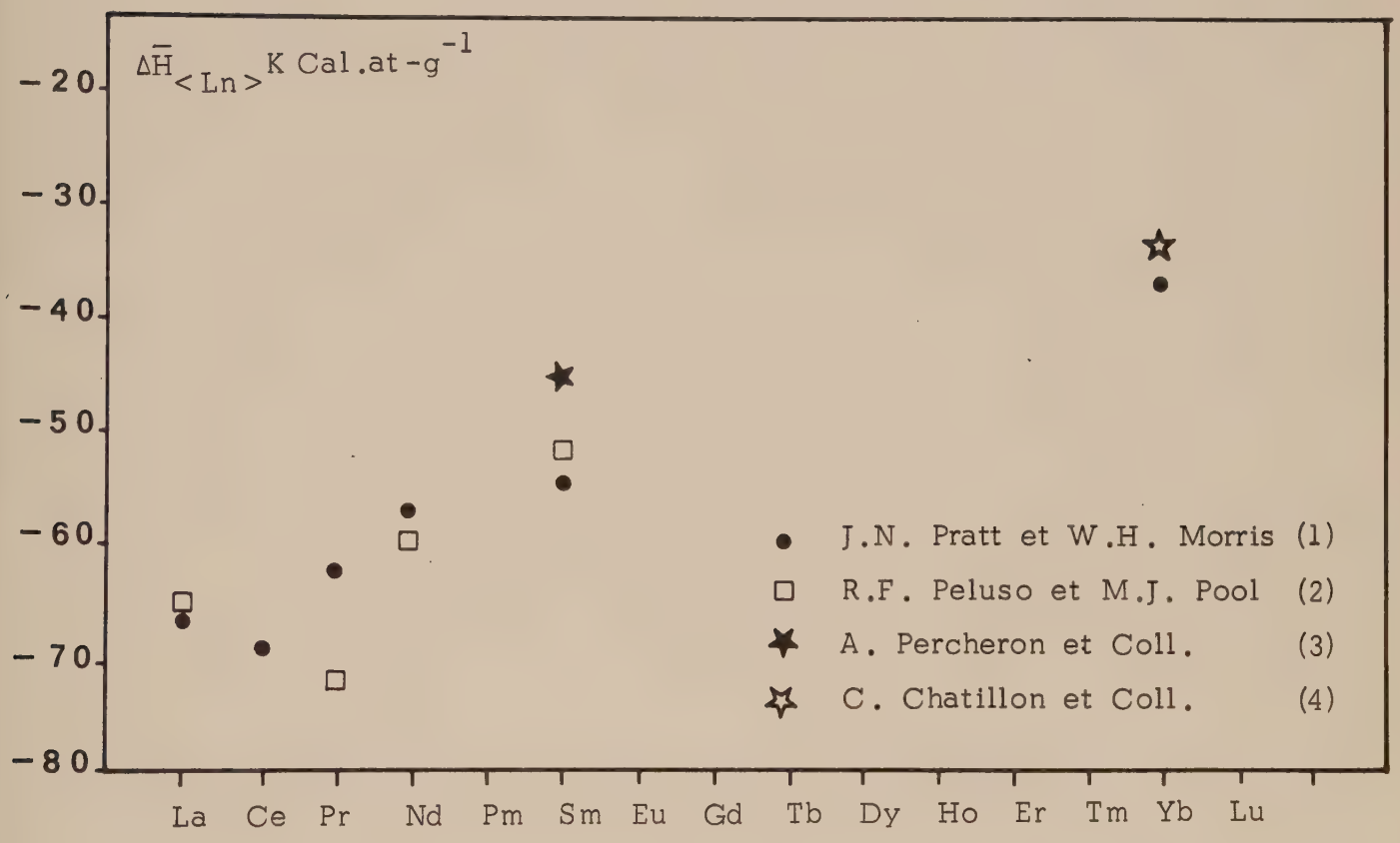


Figure 1

Ce schéma fait apparaître que la seconde période des Lanthanides n'a fait l'objet que d'une seule détermination (Yb). C'est pourquoi le travail expérimental qui fait l'objet du premier chapitre de ce mémoire, concerne l'Europium, le Gadolinium, le Dysprosium et l'Erbium.

Les métaux des terres rares (Z = 57 à 71) forment une série dans laquelle il est possible d'interpréter l'évolution des propriétés physico-chimiques. Par analogie, les propriétés thermodynamiques relatives aux systèmes Ln-Sn ont-elles un comportement prévisible ? Cette question sera analysée dans le deuxième chapitre de ce mémoire.

CHAPITRE I

MESURES CALORIMETRIQUES RELATIVES AUX SYSTEMES Ln-Sn

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

La calorimétrie de dissolution en bain métallique est une méthode expérimentale actuellement très répandue. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des solutions diluées pour lesquelles elle permet la mesure de la variation de l'enthalpie partielle d'un élément pour de très faibles concentrations et par là, une bonne détermination de la valeur limite de cette grandeur, $\Delta\bar{H}^{\infty}$. Cette dernière constitue un paramètre ajustable de la plupart des modèles qui permettent une estimation des propriétés thermodynamiques de mélange des solutions métalliques liquides.

La détermination indirecte des chaleurs de formation de phases intermétalliques solides, qui nécessite des solvants peu énergétiques, est une autre application importante de la calorimétrie de dissolution. Pour les mesures rapportées ici, les conditions les plus favorables sont réalisées, car le métal solvant est également un constituant de la phase étudiée.

Après un bref rappel sur l'appareillage utilisé et le mode opératoire adopté, nous présentons les mesures effectuées dans ces deux domaines d'application sur les solutions diluées Eu-Sn, Gd-Sn, Dy-Sn et Er-Sn et sur les composés $EuSn_3$ et $GdSn_3$.

1 - APPAREILLAGE :

Le calorimètre utilisé pour mesurer les chaleurs de dissolution et de formation rapportées dans ce mémoire a été mis au point par J.C. MATHIEU[5]. Cet appareil, présenté sur la figure 2, est constitué essentiellement d'un four permettant d'atteindre 800°C, d'un thermostat, et d'une cellule de mesure. Cet ensemble est disposé dans une enceinte étanche où une pompe à palettes de 25 m^3/h et une pompe à diffusion de 600 l/s assurent un vide de 10^{-6} torr.

Le résistor du four est formé de quatre enroulements "thermocoax" asservis indépendamment en tout ou rien. La tension d'alimentation est stabilisée à 1 %. La fréquence de régulation est ajustée par l'intermédiaire d'un auto-transformateur général, et de quatre auto-transformateurs permettant de contrôler indépendamment la puissance reçue par chaque élément chauffant. La régulation impose une température périodique, dont les fluctuations sont amorties d'un facteur 10^4 par un système d'écrans, selon le principe de A. TIAN[6].

Le thermostat, dont la température est ainsi maintenue constante, est un bloc de nickel de grande capacité calorifique par rapport à celle de la cellule de mesure placée en son centre. Celle-ci est constituée d'une gaine de graphite dans laquelle est enchâssé un creuset d'alumine recristallisée. Ce dernier permet d'éviter les risques de carburation des métaux mis en jeu au cours des mesures. Le pouvoir émissif défavorable du graphite est compensé par un écran d'acier inoxydable entourant la cellule.

Dans la paroi en graphite, se trouvent quatre des huit éléments d'un couple différentiel "chromel-alumel" monté en opposition avec le bloc isotherme. On obtient ainsi une pile thermoélectrique de 160 $\mu V/°C$. Elle permet de détecter et de mesurer la différence de température, ΔT, entre la cellule et le thermostat. La chaîne d'enregistrement (Amplispot-Graphispot) ainsi que les améliorations qui y ont été apportées sont décrites par B. JOUNEL[7].

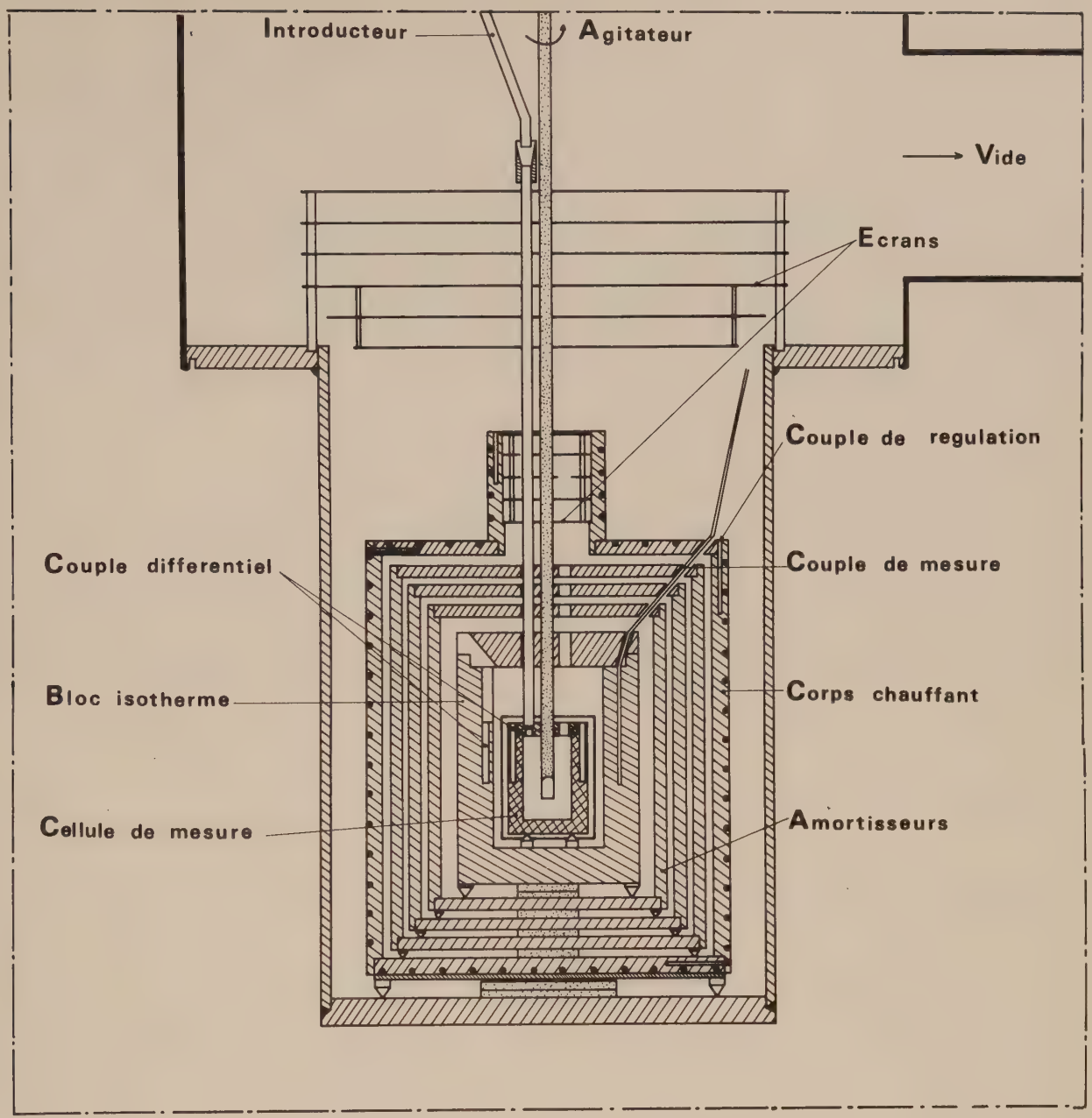

Introducteur
Agitateur
Vide
Ecrans
Couple de regulation
Couple differentiel
Couple de mesure
Bloc isotherme
Corps chauffant
Cellule de mesure
Amortisseurs

Figure 2

2 - MODE OPERATOIRE :

Le métal solvant, constitué de 1 at-g environ d'Etain PROLABO-R.P. de pureté supérieure à 99,97 %, est placé à l'intérieur de la cellule. Cet élément, préalablement désoxydé par fusion prolongée sous vide, comporte les impuretés principales suivantes : Pb (0,01 %), Cu(0,002 %), Fe (0,002 %) et As (0,002 %).

Lorsque l'équilibre thermique entre la cellule et le thermostat, maintenu à une température T, est atteint, l'étalonnage est réalisé par additions successives au bain fondu de masses connues d'étain à partir d'un sas thermostaté à la température T_o. La variation d'enthalpie de cet étalon entre T et T_o est déduite de la compilation de HULTGREN et coll.[8].

Les thermogrammes obtenus, dont un exemple fait l'objet de la figure 3, se divisent en deux périodes :

- la première traduit l'absorption de chaleur au niveau de la cellule,
- la seconde correspond au retour à l'équilibre initial.

Lors d'une addition, la quantité de chaleur dQ fournie à la cellule de mesure pendant le temps d s'exprime à l'aide de la constante de transfert k entre la cellule et le bloc isotherme, et de la capacité calorifique C du calorimètre :

$$dQ = C\,d(\Delta T) + k\ \Delta T\ d\tau \qquad (1)$$

Lorsque la cellule ne comporte plus aucune source de chaleur, dQ = 0, et l'intégration de l'équation (1) conduit à la loi de NEWTON de retour à l'équilibre :

$$\ell n\ \Delta T = \frac{k}{C}\ \tau + Cte.$$

Lors des étalonnages, les effets thermiques sont instantanés, et les thermogrammes obtenus suivent effectivement cette loi. Elle permet de calculer par régression linéaire le coefficient $\frac{k}{C}$ intervenant dans la détermination du quotient $\frac{Q}{C}$:

$$\frac{Q}{C} = \Delta T + \frac{k}{C} \int_0^{\tau} \Delta T\ d\tau = \Delta T^{*} \qquad (2)$$

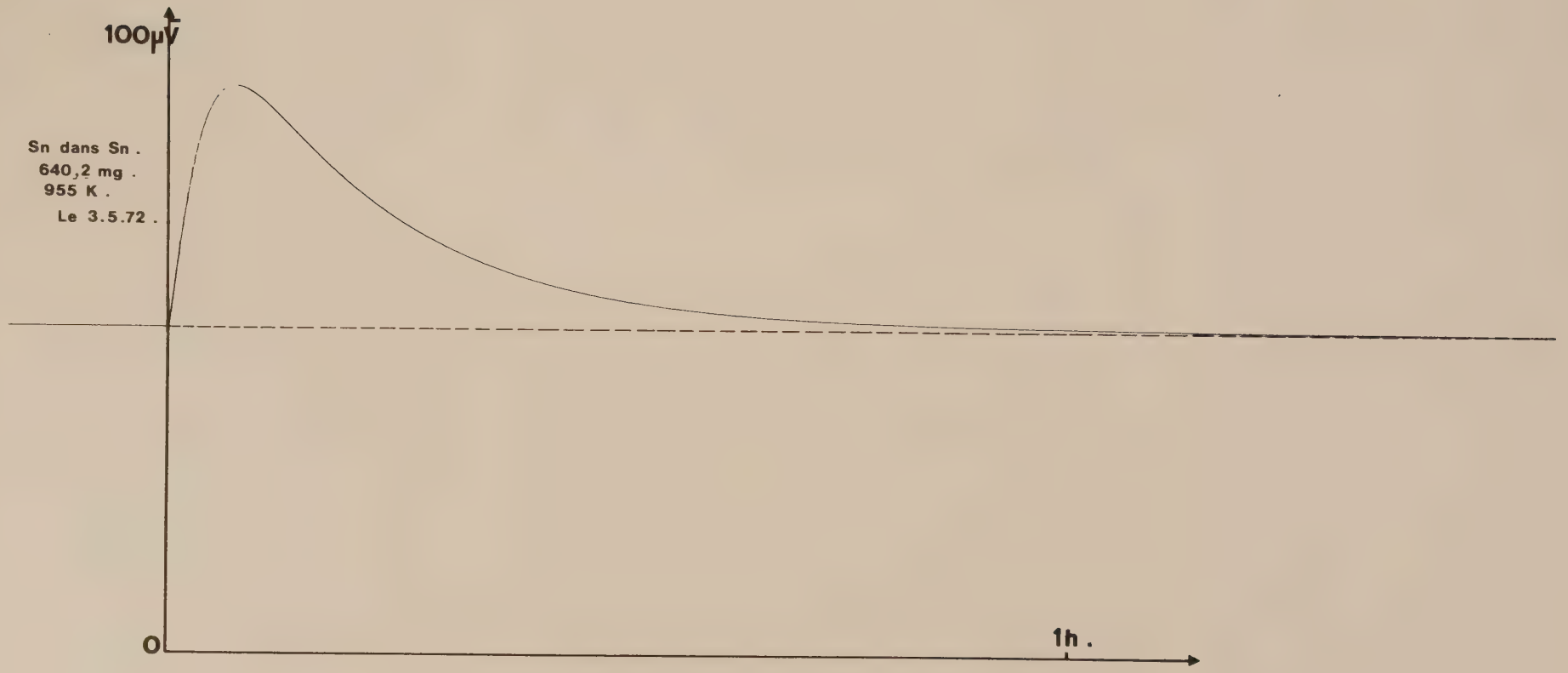


Figure 3

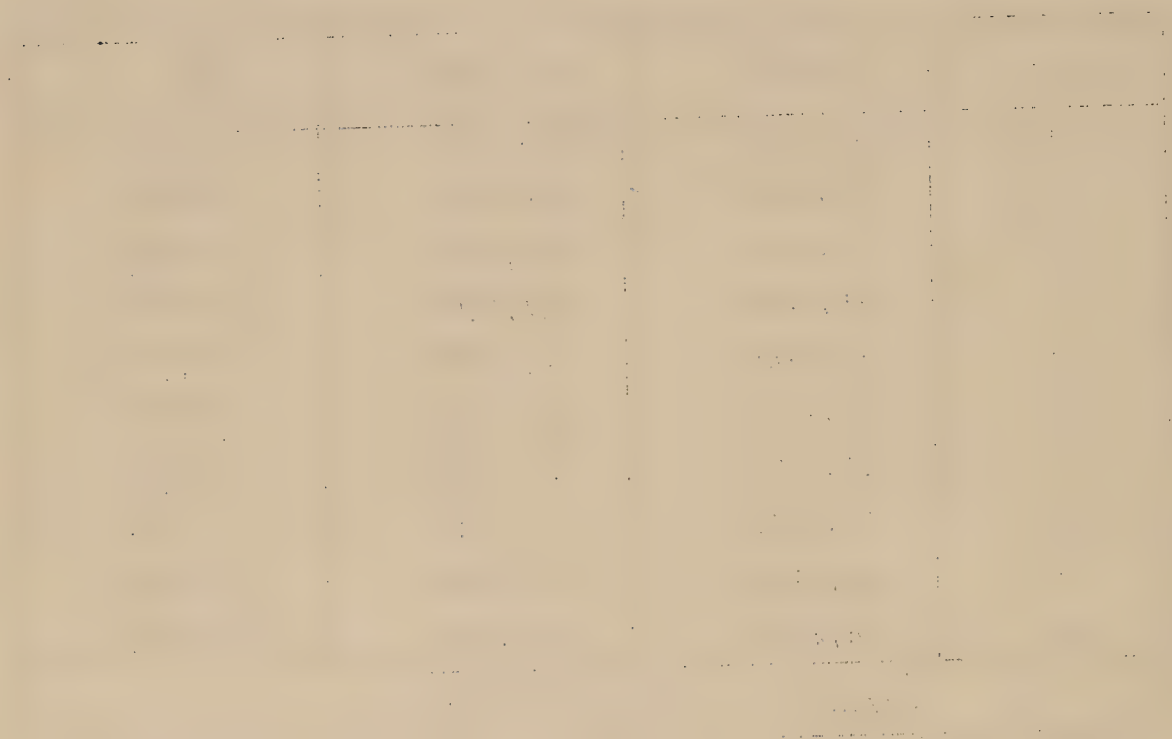
La différence de température ΔT^* est indépendante du temps pour tous les points de la deuxième période. Les calculs nécessaires à son obtention sont effectués à l'aide de l'ordinateur 360/67 IBM 1024 K de l'I.M.A.G. sous système conversationnel.

Afin d'estimer la reproductibilité des étalonnages, nous avons rassemblé dans le tableau I dix déterminations du rapport $\frac{Q}{\Delta T^*}$ obtenues lors d'une série d'étalonnages. La valeur moyenne affectée de la dispersion maximale est de 0,6126 ± 0,7 %.

n°	Q (cal)	ΔT^* (μV)	$\frac{Q}{\Delta T^*}$
1	15,5739	25,3792	0,61365
2	17,9540	29,5144	0,60831
3	15,3449	25,0725	0,61202
4	16,5208	27,0200	0,61143
5	14,0780	23,0108	0,61180
6	18,1150	29,5211	0,61363
7	16,9628	27,5789	0,61505
8	16,6871	27,0747	0,61633
9	16,9155	27,7028	0,61061
10	14,2250	23,1804	0,61366
moyenne : 0,61265 ± 0,00434			

Tableau I

Les thermogrammes obtenus lors des dissolutions des éléments et composés étudiés ne suivent pas la loi de NEWTON au cours du retour à l'équilibre. Ce fait est imputable à leur faible vitesse de dissolution. La figure 4 présente la forme d'une courbe obtenue lors de la dissolution du Dysprosium. La première partie est due à l'enthalpie de l'élément entre T_o et T, elle est progressivement compensée par l'effet exothermique de la dissolution. L'exploitation de tels thermogrammes est faite par planimétrie classique. En effet, lorsque l'équilibre est atteint, ΔT est nul, et l'équation (2) conduit à Q



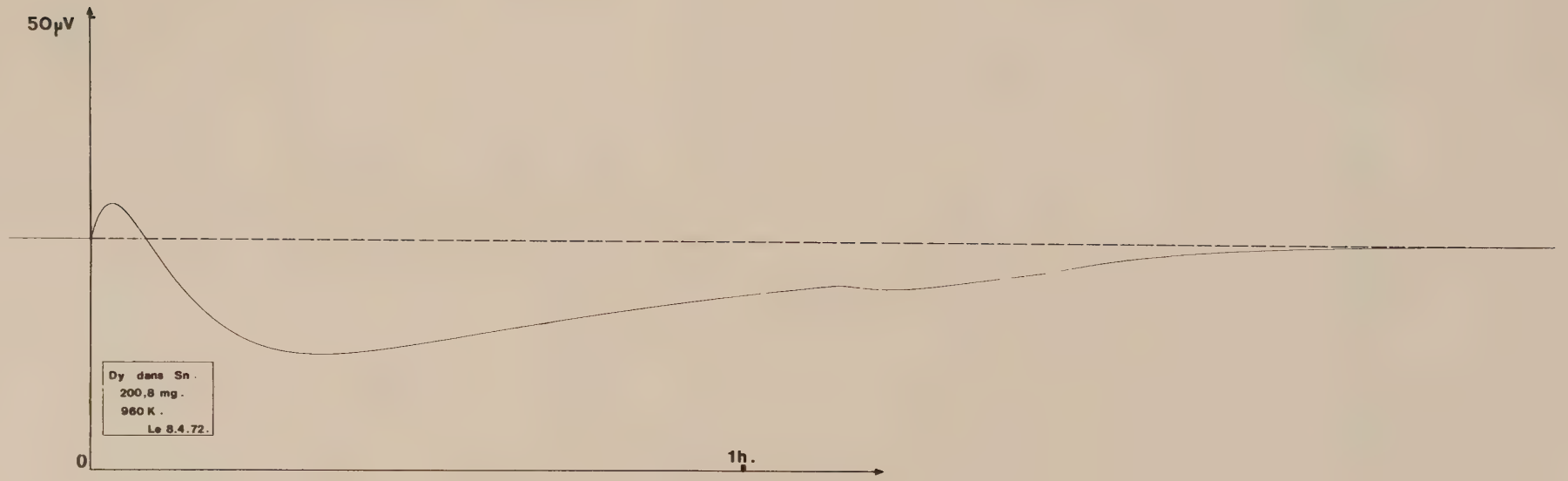


Figure 4

par intégration du thermogramme :

$$Q = k \int_0^{\infty} \Delta T \, d\tau$$

3 - MESURES CALORIMETRIQUES des CHALEURS de DISSOLUTION de Eu, Gd, Dy et Er dans l'ETAIN LIQUIDE :

Après étalonnage du calorimètre, l'étude de la dissolution d'un métal Ln de la série des Lanthanides est effectuée par additions successives selon les réactions :

$$\langle Ln \rangle_{T_o} + n\,(Ln_x, Sn)_T \rightarrow (n+1)\,(Ln_{x+dx}, Sn)_T \;(Q) \qquad (I)$$

Lors d'une addition, la fraction molaire x du métal soluté, nulle à la première dissolution, et dans tous les cas petite, varie d'une quantité dx faible ($dx \neq 10^{-3}$).

L'effet thermique Q est la somme de la variation d'enthalpie de l'élément des terres rares de T_o à T, et de sa chaleur de dissolution à la température T, $\Delta\bar{H}^{T}_{\langle Ln \rangle} = \bar{H}^{T}_{(Ln)} - H^{T}_{\langle Ln \rangle}$, pour la concentration $x + \frac{dx}{2}$. Le décrément enthalpique est déduit de la compilation de HULTGREN et coll.[9].

A partir de la quantité $\Delta\bar{H}^{T}_{\langle Ln \rangle}$, nous obtenons l'enthalpie partielle de l'élément, $\Delta\bar{H}_{(Ln)} = \bar{H}_{(Ln)} - H_{(Ln)}$, en prenant comme référence le métal liquide sous-refroidi à la température T.

Les éléments étudiés sont l'Europium, le Gadolinium, le Dysprosium et l'Erbium. Leurs provenances, ainsi que l'analyse quantitative des impuretés sont rassemblées dans le tableau II.

L'Europium métallique est obtenu par dépôt en phase vapeur, à partir d'un mélange de sesquioxyde d'Europium (Eu_2O_3 99,99 %) et de Lanthane métallique (99,9 %) chauffé à 1000°C dans un four à résistance interne fonctionnant sous ultra-vide[10].

Impuretés	Lanthane métal 99,9 % "Research Chemical"	Eu_2O_3 99,99% "Research Chemical"	Dy 99,9 % "Leico Industrie"	Er 99,9 % "Leico Industrie"	Gd 99,9 % "Michigan Chemical Corporation"
Al	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	0,001
Ca	< 0,01	< 0,005	0,01	< 0,01	-
Dy	-	-	-	< 0,01	-
Er	-	-	< 0,01	-	-
Eu	-	-	-	-	-
Gd	-	-	< 0,01	-	-
Ho	-	-	< 0,01	< 0,01	
Fe	< 0,01	< 0,005	0,01	0,01	-
Mg	< 0,01	< 0,005	< 0,01	< 0,01	-
Sm	-	-	-	-	-
Si	< 0,05	< 0,005	< 0,01	< 0,01	-
Ta	-	-	< 0,2	1,0	-
Tb	-	-	< 0,01	-	-
Tm	-	-	-	< 0,01	-
Y	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	0,02
Yb	-	-	-	< 0,003	-
Cu	-	-	-	-	0,001
Ni	-	-	-	-	0,001

Tableau II

Détermination quantitative de tous les éléments métalliques par spectrographie en %

Les vitesses d'oxydation du Gadolinium, du Dysprosium et de l'Erbium sont faibles, ce qui a permis la mise en forme des échantillons à l'air. Par contre, la vitesse d'oxydation de l'Europium métallique est très grande, ce qui impose la manipulation en boîte à gants du métal, sous atmosphère d'argon purifié. Après préparation, l'échantillon est isolé dans un introducteur étanche. Celui-ci est fixé au sas du calorimètre, ce qui permet d'éviter le contact avec l'atmosphère au moment de la chute.

De plus, l'Europium étant volatil (Tableau III) les mesures ont été effectuées sous une pression de 10^{-1} torr d'Hélium. Par contre, celles relatives au Gadolinium, au Dysprosium et à l'Erbium sont réalisées sous une pression de 10^{-6} torr.

Elément	Pression de vapeur en atm.	
	900 K	1000 K
Eu	$1,89.10^{-5}$	$1,81.10^{-4}$
Gd		$5,7 .10^{-15}$
Dy	$1,96.10^{-11}$	$8,87.10^{-10}$
Er		$3,4 .10^{-11}$

Tableau III

Deux séries de mesures ont été effectuées pour chaque élément. Les valeurs de Q correspondantes sont rassemblées dans le tableau IV.

Tableau IV

Système Eu-Sn				Système Gd-Sn			
Série 1 T = 955,5 K, T_o = 295,7 K		Série 2 T = 958,5 K, T_o = 295,7 K		Série 1 T = 969 K, T_o = 299,5 K		Série 2 T = 969 K, T_o = 299,5 K	
$x_{Eu}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Cu}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Gd}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Gd}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}
1,605	36,67	0,161	33,86	0,368	34,98	0,979	34,76
2,279	34,71	1,251	35,06	1,265	35,13	1,768	35,54
3,178	36,90	2,062	37,33	2,299	33,74	2,550	34,15
4,036	37,40	4,280	36,83	3,283	34,16	3,957	33,85
4,686	37,45	4,628	35,88	4,209	34,41	4,740	35,42
		5,505	35,51	5,172	35,20	5,706	34,50
		5,717	34,90	6,229	36,37	8,363	36,90
		6,647	37,98	7,423	35,91	9,156	37,98
		7,036	35,23	8,503	34,55		
		8,259	37,66	9,517	35,40		
		8,629	36,08				

Système Dy-Sn				Système Er-Sn			
Série 1 T = 960 K T_o = 303 K		Série 2 T = 955 K T_o = 303 K		Série 1 T = 967 K T_o = 303 K		Série 2 T = 959 K T_o = 303 K	
$x_{Dy}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Dy}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Er}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}	$x_{Er}.10^3$	- Q kcal. at-g^{-1}
0,404	29,57	0,862	30,40	0,616	20,39	0,769	19,38
1,265	29,53	2,645	30,04	1,832	20,37	2,320	19,97
2,218	30,73	4,354	30,28	3,094	20,48	4,106	20,10
3,011	29,59	6,321	30,19	4,303	21,00	5,770	20,30
3,995	30,99	8,588	29,48	5,738	20,31	7,494	20,50
5,188	29,26	10,557	29,43	7,266	20,67	9,333	19,42
6,388	30,62	12,213	30,17	10,207	20,43	10,866	19,87
7,691	30,06	14,087	30,20	11,010	19,55	12,517	21,03
8,940	29,54	16,290	30,02				
9,968	29,84	18,510	28,84				

Dans les domaines de concentration étudiés, les chaleurs de dissolution, $\Delta\bar{H}^{T}$, de l'Europium, du Gadolinium, du Dysprosium et de l'Erbium, déduites des mesures précédentes, sont représentées par des droites (Fig. 5) dont les coefficients sont déterminés par la méthode des moindres carrés. La dispersion maximale observée est de 4 %.

Les expressions analytiques de ces droites, ainsi que de celles représentant les enthalpies partielles de ces éléments dans l'Etain, sont rassemblées dans le tableau V.

Système	Domaine étudié	T_K	$\Delta\bar{H}_{<Ln>}$ kcal.at-g^{-1}	$\Delta\bar{H}_{(Ln)}$ kcal.at-g^{-1}
Eu-Sn	$0 < x_{Eu} < 0,009$	957	$-40,4 - 167\,x_{Eu}$	$-42,61 - 167\,x_{Eu}$
Gd-Sn	$0 < x_{Gd} < 0,010$	969	$-38,9 - 225\,x_{Gd}$	$-41,9 - 225\,x_{Gd}$
Dy-Sn	$0 < x_{Dy} < 0,019$	957	$-34,71 + 34,4\,x_{Dy}$	$-36,44 + 34,4\,x_{Dy}$
Er-Sn	$0 < x_{Er} < 0,013$	963	$-24,87 - 1,2\,x_{Er}$	$-29,25 - 1,2\,x_{Er}$

Tableau V

4 - MESURES des ENTHALPIES de FORMATION des COMPOSES DEFINIS $EuSn_3$ et $GdSn_3$:

La chaleur de formation des composés définis est déterminée en mesurant la chaleur de dissolution des composés d'une part, et celle des métaux purs d'autre part, et en appliquant la relation déterminée à partir des réactions suivantes :

$$<LnSn_3>_{T_o} + n\,(Ln_x, Sn)_T \rightarrow (n+4)\,(Ln_{x+dx}, Sn)_T \quad \Delta H_1 \qquad (II)$$

$$<Ln>_{T_o} + n\,(Ln_x, Sn)_T \rightarrow (n+1)\,(Ln_{x+dx}, Sn)_T \quad \Delta H_2 \qquad (III)$$

$$3\,<Sn>_{T_o} \rightarrow 3\,(Sn)_T \quad \Delta H_3 \qquad (IV)$$

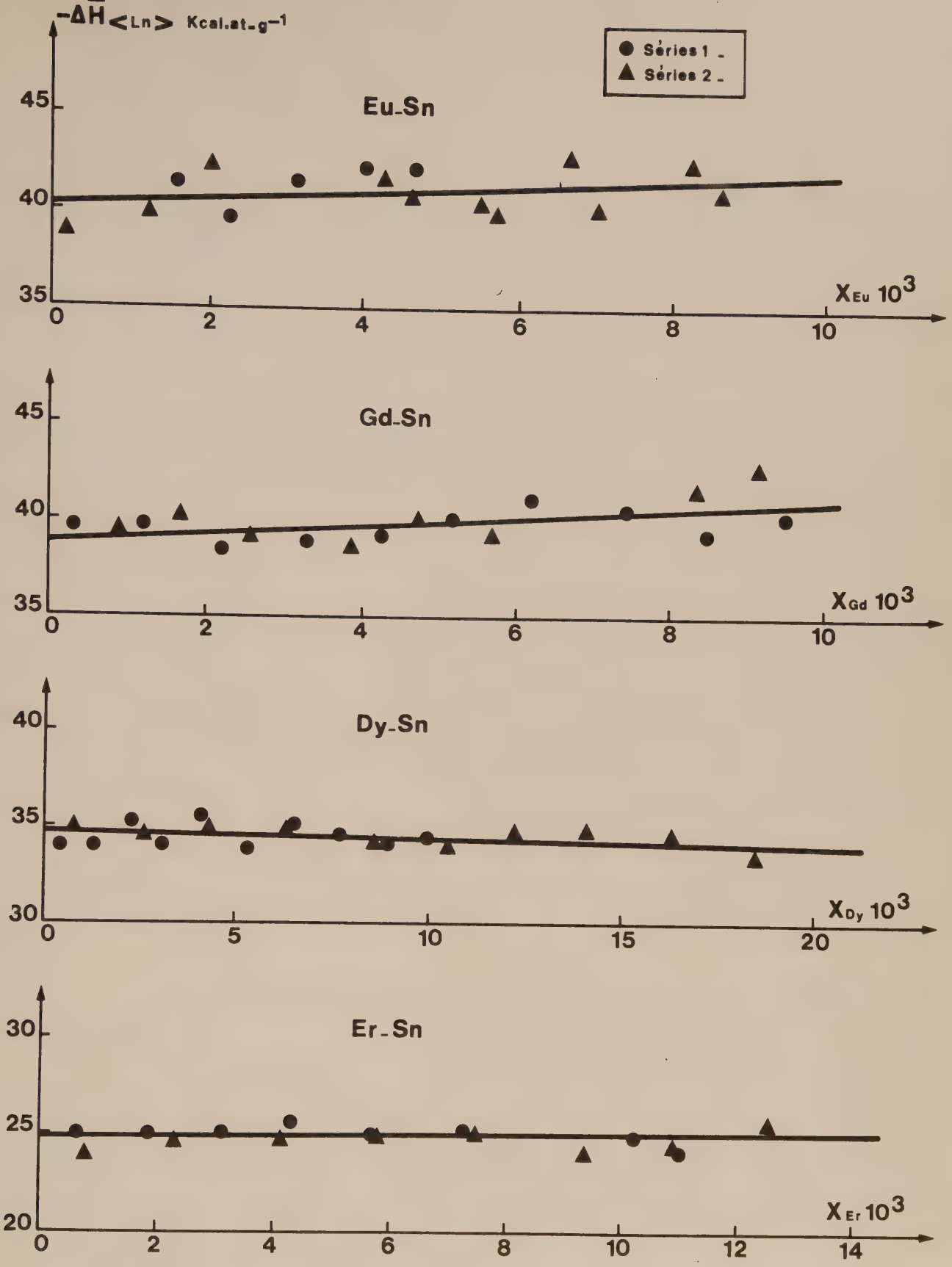

$-\Delta\bar{H}_{<Ln>}$ Kcal.at-g^{-1}
Séries 1
Séries 2
Eu-Sn
45
40
35
0
2
4
6
8
10
$X_{Eu}\ 10^3$
Gd-Sn
45
40
35
0
2
4
6
8
10
$X_{Gd}\ 10^3$
Dy-Sn
40
35
30
0
5
10
15
20
$X_{Dy}\ 10^3$
Er-Sn
30
25
20
0
2
4
6
8
10
12
14
$X_{Er}\ 10^3$

Figure 5

La grandeur déterminée ici correspond à la variation d'enthalpie de la réaction :

$$\langle Ln\rangle_{T_o} + 3\ \langle Sn\rangle_{T_o} \rightarrow \langle Ln\,Sn_3\rangle_{T_o}\ \Delta H_f$$

La relation de HESSE permet d'écrire :

$$\Delta H_f = \Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H_3 \quad (3)$$

ΔH_3 est calculée à partir des valeurs de la compilation de HULTGREN[8]

ΔH_2 est obtenue au cours des mesures décrites précédemment. Les dissolutions de composés définis présentées dans ce paragraphe correspondent aux réactions (II).

Le composé défini $Eu\,Sn_3$ est préparé[*] par cofusion des deux constituants dans des nacelles de tantale soudées sous argon purifié. Sa température de fusion congruente a été déterminée par analyse thermique : 816 °C ± 5 °C. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées type $Au\,Cu_3$. Le paramètre de la maille est déterminé à partir des clichés de diffraction de rayons X des échantillons monophasiques obtenus par refroidissement lent. La valeur déduite par la méthode d'extrapolation de NELSON-RILEY est $a = 4{,}738 \pm 0{,}001$ Å.

L'examen micrographique permet de confirmer l'état monophasique des échantillons.

Le composé $Gd\,Sn_3$ qui cristallise dans le même système, a été préparé de la même manière[*]. Le titre exact des échantillons est $Gd\,Sn_{2,99}$. Son paramètre déterminé sur un échantillon recuit trois jours à 780°C est de 4,676 Å. La stoechiométrie est vérifiée par examen micrographique et diffraction de rayons X.

(*) Ces élaborations, ainsi que les analyses citées ont été effectuées par Mme A. PERCHERON, au Laboratoire des Terres Rares de Bellevue.

Les échantillons sont manipulés en atmosphère d'argon purifié en raison de leur grande oxydabilité. Le contact des échantillons avec l'air a été évité en utilisant l'introducteur étanche. Les dissolutions ont été alternées avec celles de l'Europium métallique au cours d'une même série de mesures (Série 2, Europium).

Les valeurs expérimentales de ΔH_1 sont rassemblées dans le tableau VI et sur la figure 6.

Dissolution du composé $EuSn_3$ $T_o = 295,7\ K$. $T = 958,5K$			Dissolution du composé $GdSn_3$ $T_o = 299,5\ K$. $T = 970\ K$					
			Série 1			Série 2		
$x_{Eu}.10^3$	ΔH_1 k cal. $mole^{-1}$	$-\Delta H_f$ k cal. $mole^{-1}$	$x_{Gd}.10^3$	ΔH_1 k cal. $mole^{-1}$	$-\Delta H_f$ k cal. $mole^{-1}$	$x_{Gd}.10^3$	ΔH_1 k cal. $mole^{-1}$	$-\Delta H_f$ k cal. $mole^{-1}$
1,464	33,31	50,33	0,204	33,39	48,71	0,090	35,12	50,42
1,695	32,42	49,48	0,651	33,00	48,42	0,329	34,48	49,83
3,487	35,01	52,37	1,083	34,13	49,65	0,676	34,58	50,01
4,912	33,02	50,61	1,490	34,12	49,74	1,374	34,56	50,147
5,222	32,70	50,35	2,236	33,09	48,88	2,169	34,09	49,86
6,006	31,19	48,97	2,597	34,67	50,53	2,470	35,47	51,30
6,330	33,41	51,24	3,006	33,75	49,70			
7,439	32,31	50,33	3,381	33,09	49,13			
7,845	31,18	49,27	3,783	32,23	48,36			
8,994	33,60	51,88	4,170	33,52	49,74			

Tableau VI

Dans les domaines de concentration étudiés, ces résultats peuvent être représentés par les droites d'équations

$$\Delta H_1 = 33,50 - 129\, x_{Eu}\ \text{k cal.mole}^{-1}$$

et

$$\Delta H_1 = 34,43 - 259\, x_{Gd}\ \text{k cal.mole}^{-1}.$$

Les dispersions maximales observées sont respectivement de 6 % et 5 %.

Les chaleurs de formation calculées à partir de la relation (3) respectivement à 295,7 K et 299,5 K sont théoriquement indépendantes de la concentration.

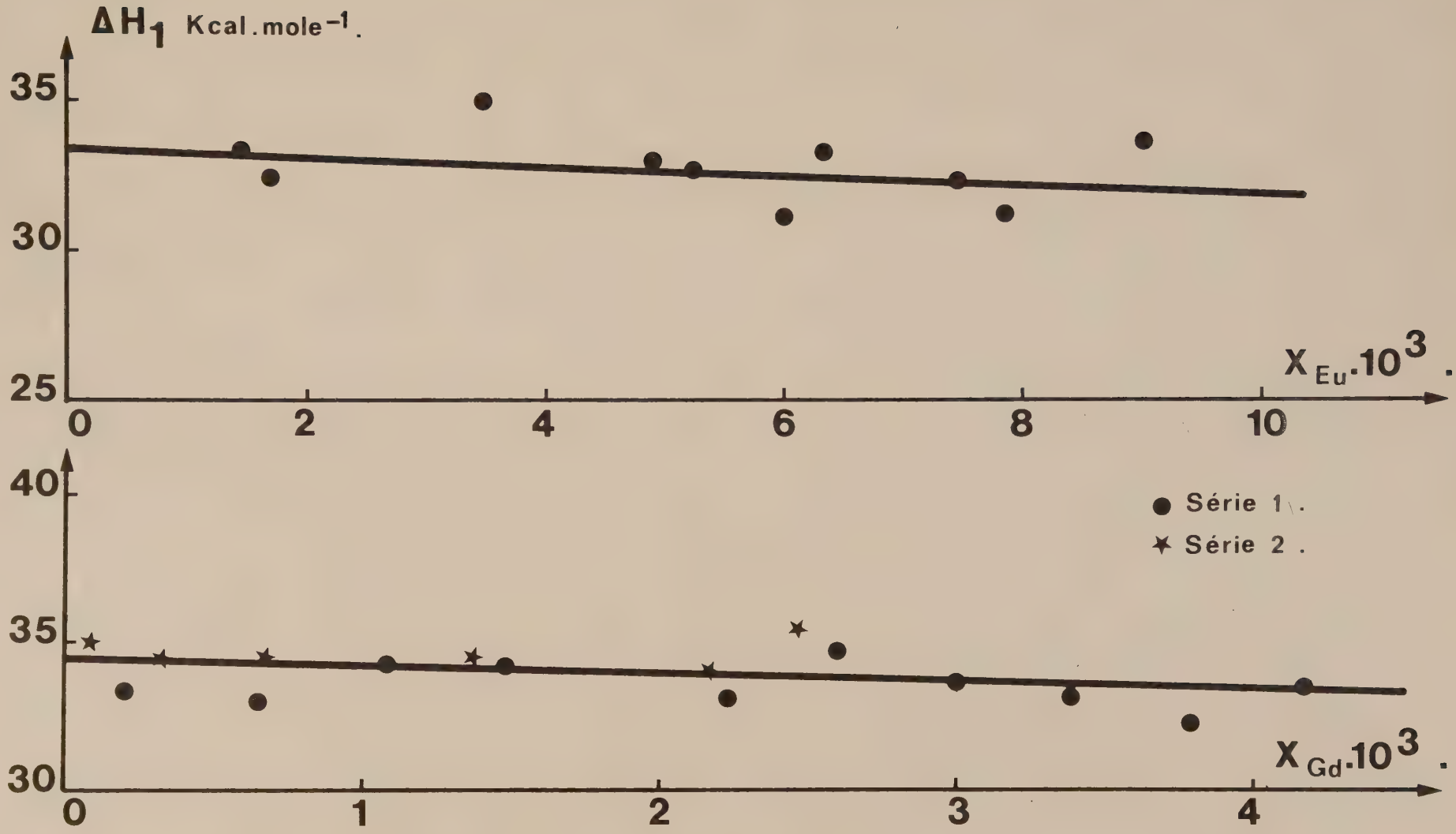

ΔH1 Kcal.mole-1.
35
30
25
0
2
4
6
8
10
XEu.10^3 .
40
35
30
0
1
2
3
4
XGd.10^3 .
Série 1 .
Série 2 .

Figure 6

Elles sont également reportées dans le tableau VI. Les valeurs moyennes de ΔH_f affectées de leur écart maximal sont :

$$\Delta H_f \, EuSn_3 = - 50,48 \pm 1,85 \text{ k cal.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_f \, GdSn_3 = - 49,65 \pm 1,65 \text{ k cal.mole}^{-1}$$

Les pentes des droites représentatives de ΔH_1 et ΔH_2 obtenues lors des dissolutions du métal pur d'une part, et de son composé avec l'étain d'autre part (réactions II et III) sont théoriquement identiques. Elles sont, dans les deux cas, assimilées au coefficient d'interaction enthalpique binaire de l'élément des terres rares dans l'Etain liquide. La comparaison des valeurs expérimentales de ce coefficient obtenues séparément lors des réactions II et III est satisfaisante (- 167 k cal et - 129 k cal pour Eu, - 225 k cal et - 259 k cal pour Gd). Cette cohérence a permis de limiter la détermination de la chaleur de dissolution du composé $EuSn_3$ à une seule série de mesures.

5 - PRESENTATION SYNTHETIQUE des RESULTATS et DISCUSSION :

Il est possible de représenter l'enthalpie partielle de la solution diluée par son développement limité au premier ordre :

$$\overline{\Delta H}_{(Ln)} = \overline{\Delta H}^{\infty}_{(Ln)} + \left(\frac{\partial \overline{\Delta H}_{(Ln)}}{\partial x_{Ln}}\right)_{x_{Ln}=0} \cdot x_{Ln} = \overline{\Delta H}^{\infty}_{(Ln)} + \eta^{Ln}_{Ln} \, x_{Ln} \cdot \qquad (4)$$

L'identification des coefficients de ce développement avec les expressions figurant dans le tableau V permet de déduire les enthalpies partielles limites, ainsi que les coefficients d'interactions enthalpiques binaires, η^{Ln}_{Ln}, (Tableau VII).

Système	T_K	$\overline{\Delta H}^{\infty}_{<Ln>}$ k cal	$\overline{\Delta H}^{\infty}_{(Ln)}$ k cal	η^{Ln}_{Ln} k cal
Eu-Sn	957	- 40,4	- 42,61	- 167
Gd-Sn	969	- 38,9	- 41,9	- 225
Dy-Sn	957	- 34,71	- 36,44	+ 34,4
Er-Sn	963	- 24,87	- 29,25	- 1,2

Tableau VII

Les valeurs limites de l'enthalpie partielle des Lanthanides étudiées, $\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)}$ sont négatives et très élevées, ce qui traduit les fortes interactions existant à l'état liquide entre l'étain et ces éléments. Chacune de ces grandeurs thermodynamiques constitue le paramètre ajustable permettant une estimation de l'enthalpie de mélange à toute concentration à l'aide des formules analytiques déduites des modèles des solutions régulières au sens de GUGGENHEIM[11], ou au sens de BRAGG et WILLIAMS[12]. Ce dernier admet l'hypothèse d'une répartition complètement désordonnée des atomes de la solution, et ce, indépendamment des interactions. Dans ce cas, l'expression (4) devient :

$$\Delta\bar{H}_{(Ln)} = \Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} - 2\,\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} x_{Ln} \qquad (5)$$

Par contre, le modèle quasi-chimique de GUGGENHEIM introduit un effet d'ordre à courte distance en reliant la configuration moyenne de la solution à son énergie potentielle. Pour les faibles concentrations, il conduit au développement suivant :

$$\Delta\bar{H}_{(Ln)} = \Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} - 2\,\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} \exp\left(\frac{2\,\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)}}{z\,RT}\right) x_{Ln}. \qquad (6)$$

La valeur moyenne du nombre de coordination, z, généralement admise pour les métaux liquides est égale à 10.

Le modèle en "atomes entourés" à un seul paramètre, conduit à l'expression peu différente :

$$\Delta\bar{H}_{(Ln)} = \Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} - 2\,\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)} \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)}}{z\,RT}\right) x_{Ln}. \qquad (7)$$

Les valeurs théoriques des paramètres enthalpiques, $\eta_{Q.C.}$, $\eta_{B.W.}$ et $\eta_{A.E.}$ déduites des expressions (5), (6) et (7) sont comparées dans le tableau VIII à celles que nous avons obtenues expérimentalement.

Système	T K	$\Delta\bar{H}^{\infty}_{(Ln)}$	η_{exp}	$\eta_{Q.C.}$	$\eta_{B.W.}$	$\eta_{A.E.}$
Eu-Sn	957	-42,61	- 167	1,02	85,22	9,22
Gd-Sn	969	-41,9	- 225	1,09	83,8	9,65
Dy-Sn	957	-36,44	+ 34,4	1,62	72,88	10,8
Er-Sn	963	-29,25	- 1,2	2,81	58,50	12,8

Tableau VIII

Cette comparaison est décevante. S'il n'est pas possible, a priori, de rejeter l'emploi d'un modèle à un seul paramètre pour le système Dy-Sn, le grand désaccord observé pour les autres systèmes est certainement dû à une forte dissymétrie dans la courbe représentative de l'enthalpie de mélange en fonction de la concentration. Cette propriété, particulièrement fréquente pour les solutions métalliques ne peut être traduite que par un modèle à plusieurs paramètres.

Les fortes interactions Ln-Sn sont également mises en évidence à l'état solide par les valeurs importantes des chaleurs de formation des composés définis $EuSn_3$ et $GdSn_3$ (respectivement - 50,48 k cal.mole^{-1} et - 49,65 k cal.mole^{-1}).

CHAPITRE II

CORRELATIONS ENTRE QUELQUES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LANTHANIDES ET DE LEURS COMPOSES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les mesures expérimentales des chaleurs de dissolution de l'Europium, du Gadolinium, du Dysprosium et de l'Erbium ont permis de compléter le tableau $\Delta\bar{H}^{\infty}_{<Ln>} = f(Z)$, et de constater la décroissance de cette grandeur en valeur absolue en fonction de Z, numéro atomique de la terre rare. Ceci présente un intérêt pratique, dans la mesure où il est possible d'extrapoler la courbe ainsi déterminée (Fig. 14) afin d'obtenir une estimation des chaleurs de dissolution limites des éléments non étudiés à ce jour.

Cette variation monotone n'est pas directement interprétable. En effet, la chaleur limite de dissolution est le bilan énergétique global résultant d'une part, des interactions entre les atomes de solvant et ceux du soluté, et d'autre part, des différents phénomènes énergétiques accompagnant les mécanismes de dissolution. Ces deux séries de grandeurs diffèrent d'un élément à l'autre, et nous ne disposons d'aucun moyen permettant de les déterminer séparément.

Par contre, il est possible de comparer la loi de variation de cette grandeur thermodynamique en fonction de Z, lorsque le "milieu énergétique" est constitué par une matrice d'étain, à celle obtenue pour la même série, mais avec des "milieux énergétiques" différents, tels que ceux relatifs aux oxydes et aux chlorures. Dans tous les cas, les écarts observés d'un élément à l'autre sont dûs à la nature différente du métal soluté. C'est pour cela que nous étudions également les lois de variation de grandeurs physicochimiques concernant les éléments purs. Celles-ci sont étroitement liées à la structure électronique des métaux des terres rares, qui fait l'objet d'un bref rappel.

1 - STRUCTURE ELECTRONIQUE des ELEMENTS :

Les métaux des terres rares (Z = 57 à 71) font partie des éléments du groupe III A. Ils correspondent au remplissage progressif de la couche 4 f, et comportent une bande de conduction externe à 3 électrons, répartis entre les niveaux 5 d et 6 s, exception faite pour l'Europium et l'Ytterbium.

A l'état solide, la formule électronique de ces métaux prend la forme schématique $4f^n\,5d^1\,6s^2$, dans laquelle n = 0 pour le Lanthane et n = 14 pour le Luthétium.

Au début de la série, les états 6 s, 5 d et 4 f ont des énergies comparables, ensuite la stabilité des états 4 f augmente au fur et à mesure que les niveaux s'écartent[13,14] (Fig. 7). En réalité, la situation est plus complexe. La couche f se trouve stabilisée par des effets intra-atomiques d'échange lorsqu'elle est à moitié pleine pour l'Europium, et pleine pour l'Ytterbium, de telle sorte que leurs formules respectives s'écrivent $4f^7\,6s^2$ et $4f^{14}\,6s^2$, au lieu de $4f^6\,5d^1\,6s^2$ et $4f^{13}\,5d^1\,6s^2$.

A l'état gazeux, la formule électronique diffère par le fait qu'un électron 5 d de la bande de conduction métallique tombe sur un niveau 4 f d'énergie plus basse au cours du processus de sublimation. Comme le montre le tableau IX, c'est le cas pour la plupart des éléments des terres rares.

Métal	Etat solide (20) 4 f	5 d	6 s	Etat Gazeux (27) 4 f	5 d	6 s
La	0	1	2	0	1	2
Ce	1	1	2	1	1	2
Pr	2	1	2	3		2
Nd	3	1	2	4		2
Pm	4	1	2	5		2
Sm	5	1	2	6		2
Eu	7		2	7		2
Gd	7	1	2	7	1	2
Tb	8	1	2	9		2
Dy	9	1	2	10		2
Ho	10	1	2	11		2
Er	11	1	2	12		2
Tm	12	1	2	13		2
Yb	14		2	14		2
Lu	14	1	2	14	1	2

Tableau IX

Configurations électroniques des terres rares

2 - LOIS de VARIATION de QUELQUES GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES en FONCTION du NUMERO ATOMIQUE de l'ELEMENT des TERRES RARES :

Nous rassemblons dans ce paragraphe un ensemble de données physico-chimiques que nous nous proposons de classer ensuite. Ces grandeurs concernent soit les éléments purs, soit des composés. Sur les figures 12, 8, 9 et 13 sont représentés en fonction de Z :

- les chaleurs de sublimation[8,9,15]
- les points d'ébullition[8,9]
- les points de fusion[16]
- les rayons atomiques[14]
- les enthalpies standard de formation des ions Ln^{2+} (gaz ionisé)[17].

Sur les figures 13, 11 et 10 nous représentons :

- les chaleurs de formation des dichlorures à 298 K[17]
- les chaleurs de formation des trichlorures à 298 K[14]
- les chaleurs de formation des sesquioxydes à 298 K[14,18]
- les paramètres cristallins des composés $LnSn_3$[19].

3- INTERPRETATION des LOIS de VARIATION :

Selon la morphologie des courbes présentées précédemment, nous pouvons dégager deux cas : l'un correspond à une évolution régulière des propriétés physicochimiques en fonction du numéro atomique, l'autre à une évolution irrégulière.

3-1 : Cas des variations régulières :

Les évolutions sont régulières dans plusieurs cas : points de fusion, chaleurs de formation des sesquioxydes, chaleurs de formation des trichlorures, et paramètres des composés $LnSn_3$; elles comportent toujours des pics aux niveaux de l'Europium et de l'Ytterbium. La décroissance des rayons atomiques (contraction des Lanthanides) est un indice relatif de stabilité de l'élément, et doit être rapprochée de la croissance du point de fusion. L'écart observé pour l'Europium et l'Ytterbium est attribué à la divalence de ces deux éléments à l'état métallique solide. En effet, comme le montre le tableau IX, ils comportent deux électrons dans leur bande de conduction, alors que les autres métaux de la série en possèdent trois. Ce fait est confirmé par leurs propriétés magnétiques[14], et se traduit également sur la structure et le paramètre de la maille cristalline. En effet, les métaux des terres rares, sauf l'Europium cubique centré, cristallisent tous dans des structures compactes. A l'exception du Samarium, rhomboédrique, et de l'Ytterbium cubique à faces centrées, ces structures compactes sont toutes hexagonales (doubles pour les premiers métaux, et simples à partir du Gadolinium). Le Cérium présente trois variétés : le Cérium β hexagonal double, le Cérium γ cubique à faces centrées qui se transforme à 80 K en Cérium α cubique à

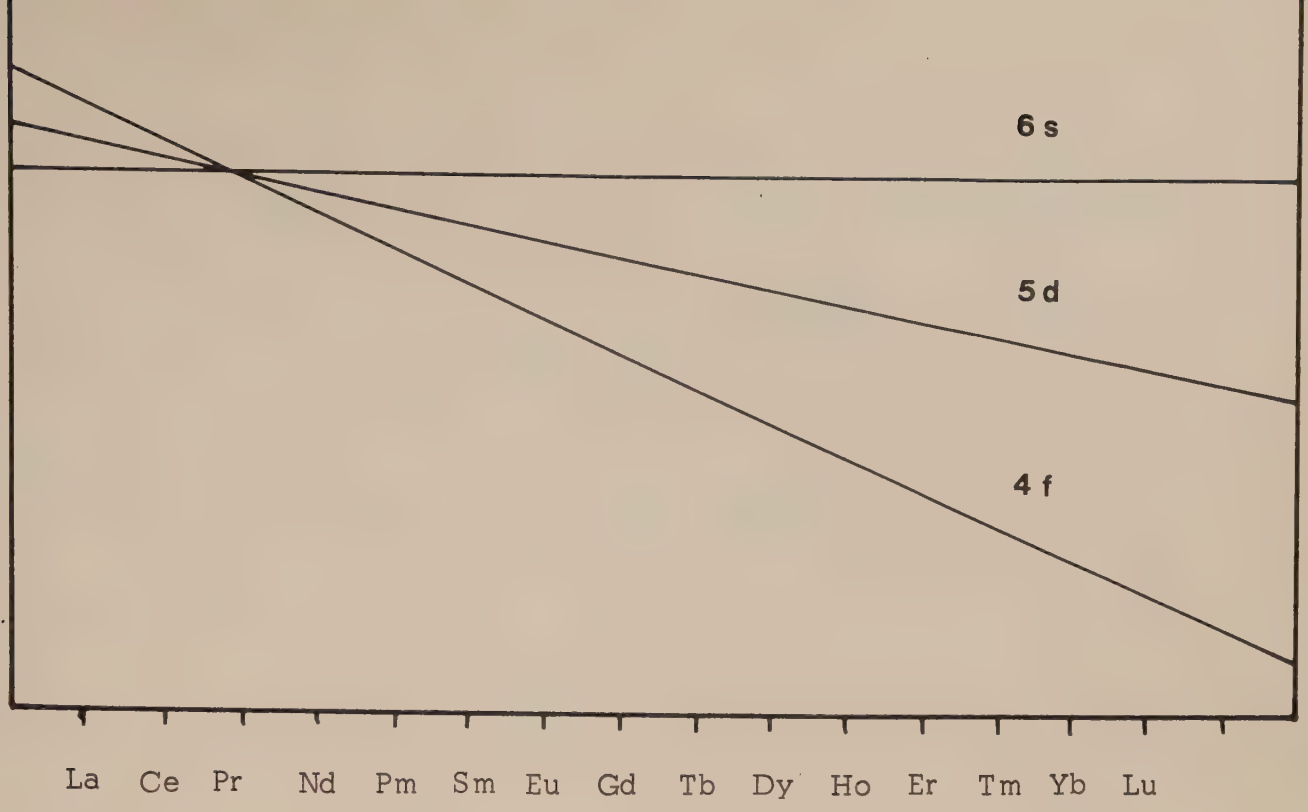


Figure 7

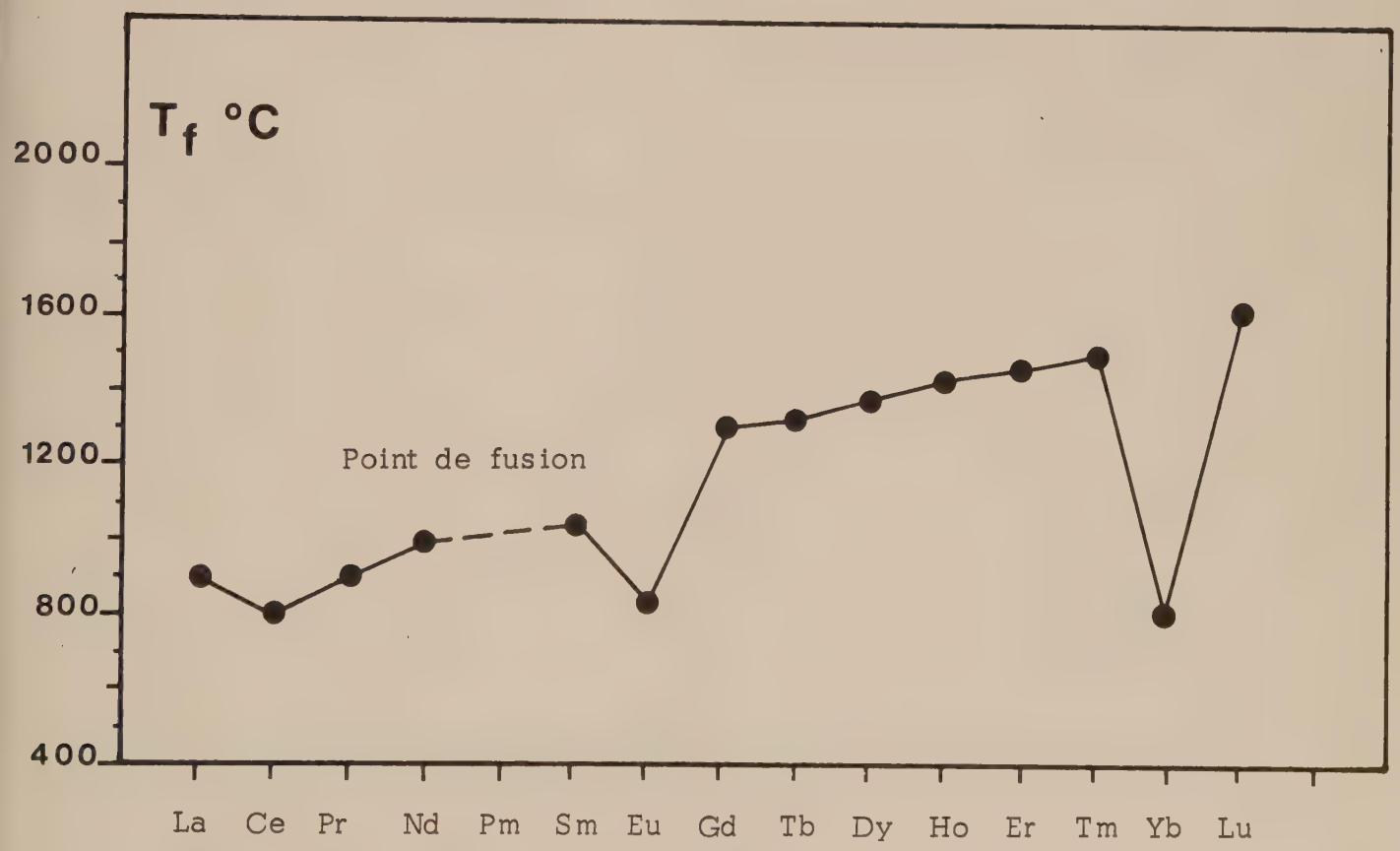


Figure 8

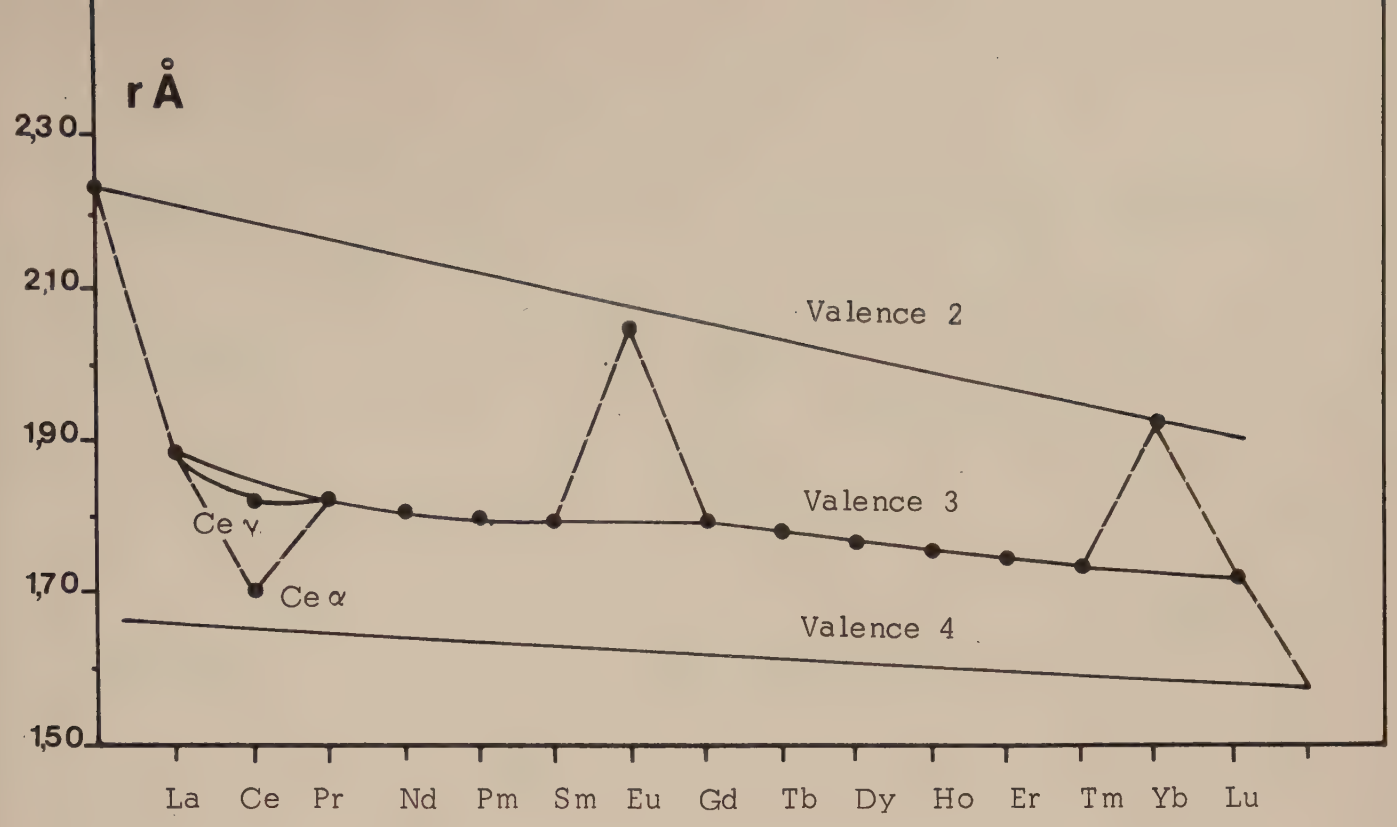


Figure 9

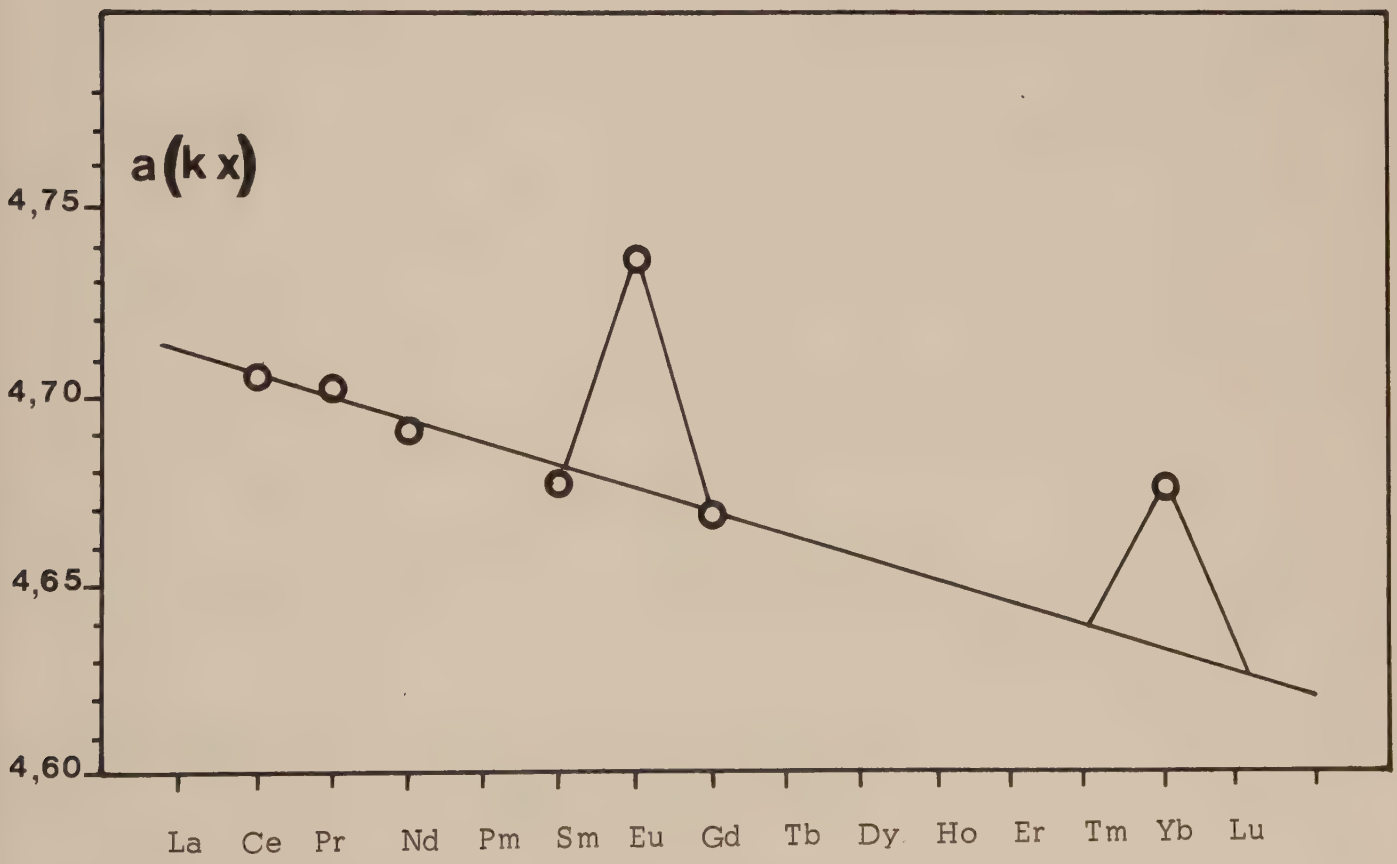


Figure 10

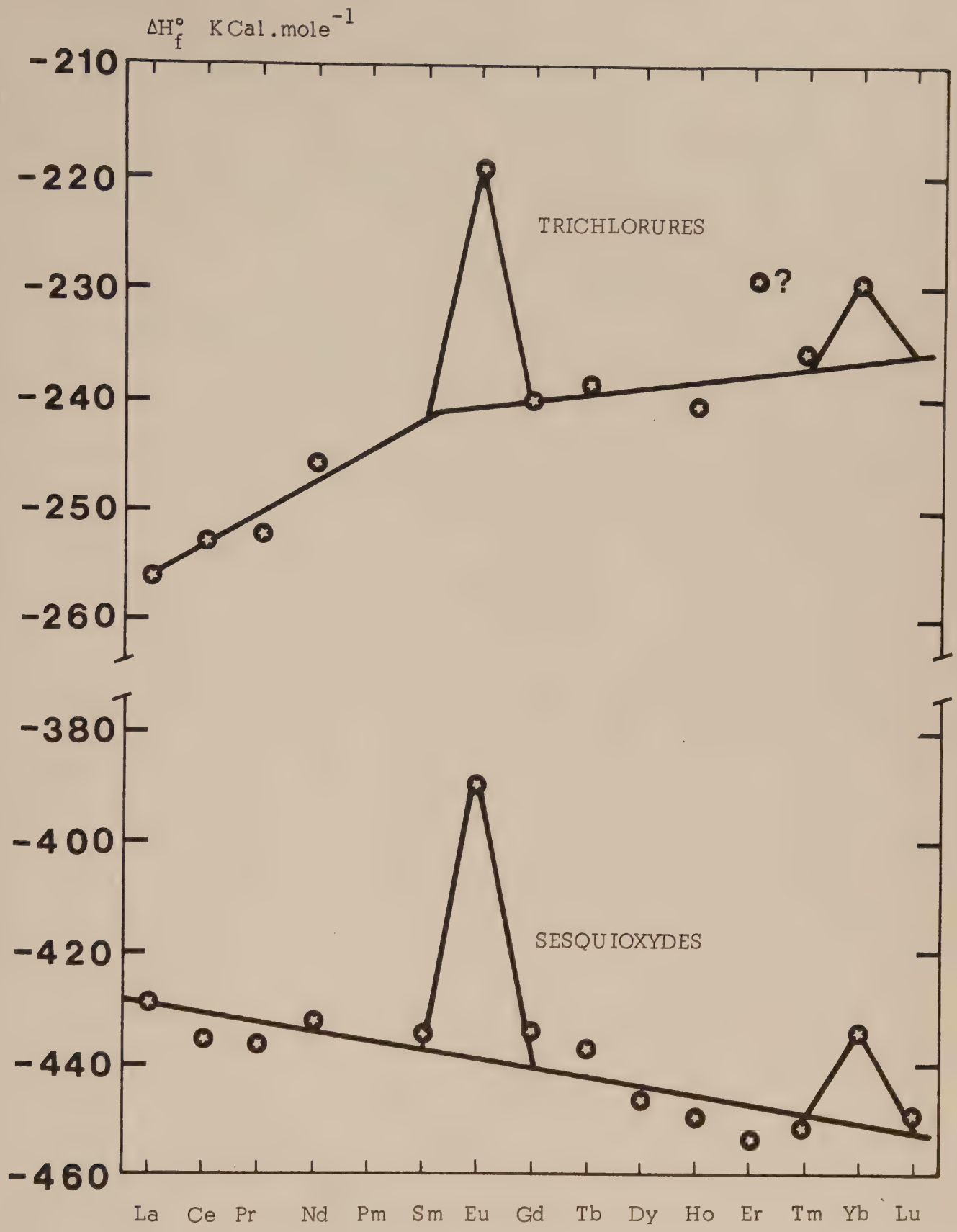

ΔH_f° K Cal . mole^{-1}
-210
-220
-230
-240
-250
-260
TRICHLORURES
?
-380
-400
-420
-440
-460
SESQUIOXYDES
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Figure 11

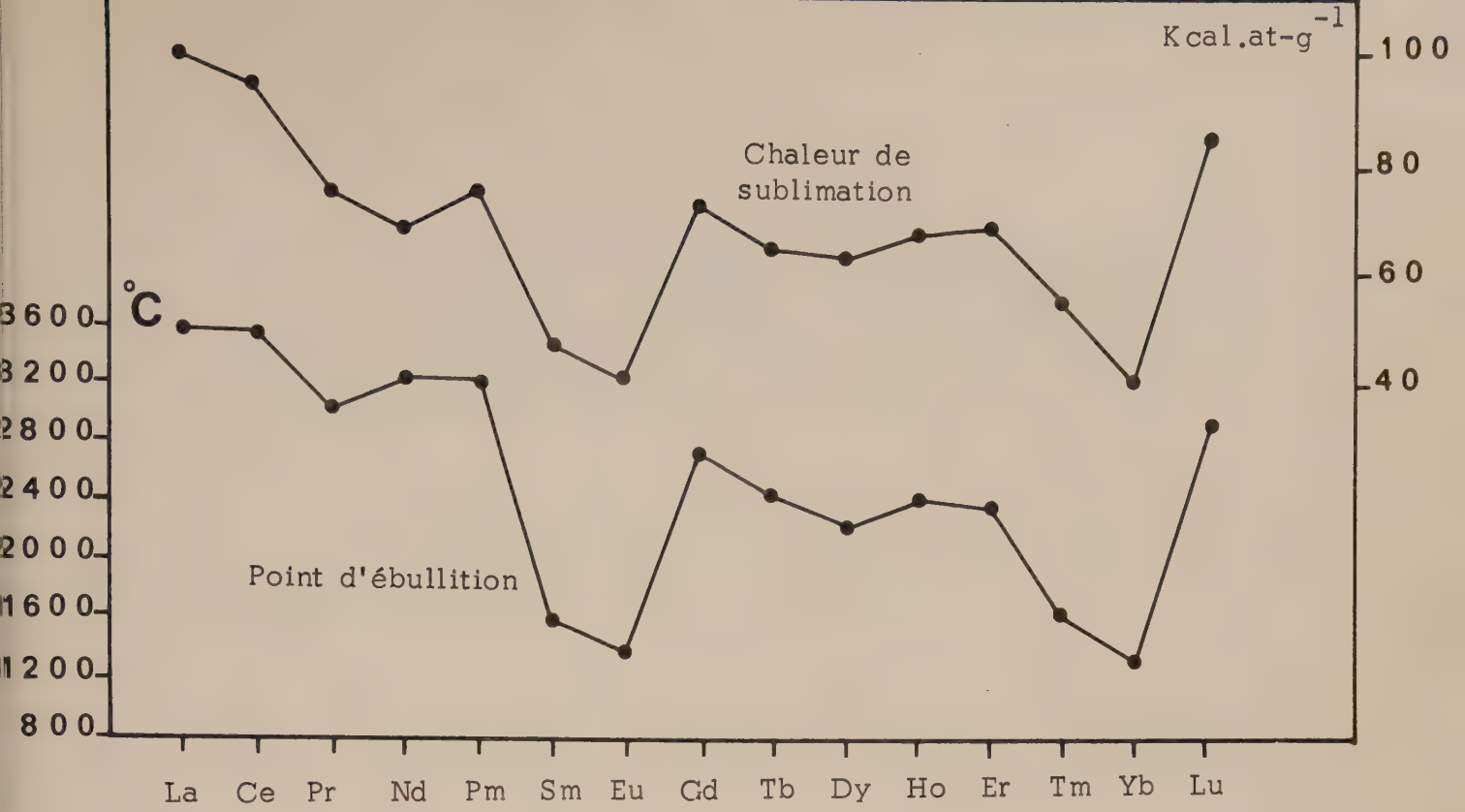


Figure 12

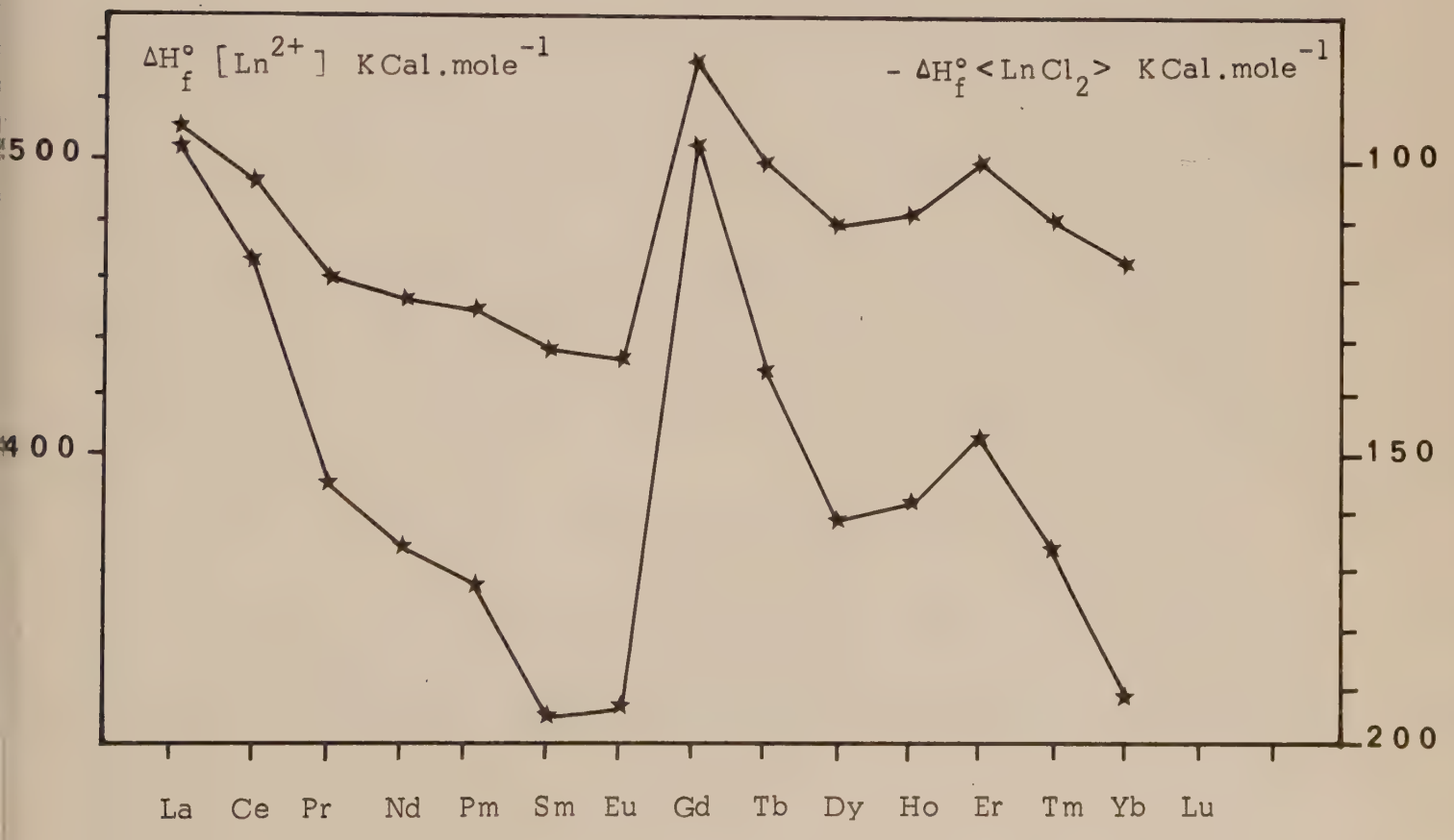


Figure 13

faces centrées également, mais plus dense. On attribue cette transformation au passage de la configuration $4f^1 5d^1 6s^2$ à la configuration $5d^2 6s^2$. Pour cette série, la structure hexagonale compacte semble donc caractéristique des éléments trivalents.

L'évolution des rayons atomiques des Lanthanides permet de différencier très nettement les divalents des trivalents (Fig. 9).

Le milieu énergétique peut modifier ce comportement, c'est le cas pour les composés que nous examinons maintenant. Sur la figure 11 sont représentées les variations des chaleurs de formation des sesquioxydes et des trichlorures. On constate que les chaleurs de formation des composés de l'Europium et de l'Ytterbium sont plus faibles que celles des terres rares trivalentes.

D'autre part, l'examen des paramètres cristallins de ces composés[20] permet de placer Eu_2O_3, Yb_2O_3, $YbCl_3$ et $EuCl_3$ sur la courbe établie pour les terres rares trivalentes. On peut en déduire la trivalence de ces deux éléments dans ces composés. Ce fait a été confirmé par mesures magnétiques.

Il paraît donc surprenant que les chaleurs de formation de ces composés diffèrent autant de celles des terres rares trivalentes. Cette anomalie apparente est facilement comprise si l'on tient compte de "l'état de valence" des éléments intervenant. Dans le cas de l'oxydation de l'Ytterbium par exemple[20]

$$2\,Yb\,(S)\ [II, 4f^{14}] + \frac{3}{2}\,O_2 \rightarrow Yb_2O_3[III, 4f^{13}]\,\Delta H_4 \qquad (V)$$

l'Ytterbium change de valence lorsqu'on passe du métal au sesquioxyde, alors que pour les métaux normaux l'état de valence ne change pas. La différence est par conséquent due à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron de

la couche 4 f dans la bande de valence. En effet, la réaction V peut se décomposer en :

$$2\,Yb\,(S)\,[II, 4f^{14}] \rightarrow 2\,Yb\,[III, 4f^{13}] \qquad \Delta H_5 \qquad (VI)$$

$$2\,Yb\,(S)\,[III, 4f^{13}] \rightarrow Yb_2O_3\,[III, 4f^{13}] \qquad \Delta H_6 \qquad (VII)$$

Les chaleurs de réaction mesurées expérimentalement correspondent à ΔH_4, la chaleur de la réaction VII, ΔH_6, peut être déduite de la loi de variation pour les terres rares trivalentes (Fig. 11) et permet de déduire ΔH_5. Cette quantité de chaleur est de 9 k cal/at-g pour Yb et 23 k cal/at-g pour Eu. L'explication de la courbe de contraction des Lanthanides paraît donc suffisante pour analyser les variations régulières observées sur certaines propriétés physicochimiques et thermodynamiques des Lanthanides et de leurs composés. Dans ces derniers, il est cependant indispensable de connaître la valence des métaux des terres rares.

3-2 : Cas des variations irrégulières :

Les lois de variation de grandeurs telles que la chaleur de sublimation, le point d'ébullition, l'enthalpie standard de formation de l'ion Ln^{2+} (gaz ionisé) et les enthalpies standard de formation des dichlorures sont irrégulières en fonction du numéro atomique, et présentent toutes la même allure (Fig. 12 et 13). Nous savons que, lors de la sublimation des éléments des terres rares, et pour la plupart de ceux-ci, il y a transition d'un électron du niveau 5 d au niveau 4 f.

Les propriétés magnétiques et spectroscopiques des dichlorures[17] montrent que dans ces composés, la terre rare comporte n+1 électrons f (n étant le nombre d'électrons f de l'élément à l'état métallique). Ainsi la formation des dichlorures est également accompagnée de transitions. Il en est de même pour la formation des ions Ln^{2+} [17].

La transition 5 d → 4 f est accompagnée d'un effet énergétique

spécifique de l'élément considéré. Ce fait explique l'absence de régularité dans les courbes représentatives des variations des grandeurs physicochimiques mettant en jeu cette transition. Par contre, cette dernière, intervenant dans toutes les propriétés étudiées, justifie l'allure commune de ces courbes.

4 - CAS des VARIATIONS des CHALEURS de DISSOLUTION LIMITES des TERRES RARES dans l'ETAIN et des CHALEURS de FORMATION des COMPOSES DEFINIS du TYPE $LnSn_3$:

4-1 : Variation de la chaleur de dissolution en fonction du numéro atomique :

Cette loi de variation est régulière (Fig. 14) et ne présente pas de pics aux niveaux de l'Europium et de l'Ytterbium. Cette régularité permet de supposer l'absence de transitions électroniques, dont les énergies, du fait de leur importance, se manifesteraient dans le cas contraire. Ceci implique que les éléments gardent, à l'état dilué, le même état de "valence" qu'à l'état métallique. L'Europium et l'Ytterbium sont, par conséquent divalents, alors que les autres terres rares sont trivalentes dans l'alliage.

Il serait donc plus logique de comparer les chaleurs de dissolution limites de l'Europium et de l'Ytterbium à celles des éléments divalents du groupe II A (Ca, Sr, Ba). Ceux-ci possèdent en effet une bande de conduction identique à celle de l'Europium et l'Ytterbium ($5d^0\,6s^2$).

Les chaleurs de dissolution dans l'Etain sont effectivement comparables, comme le montre le tableau X.

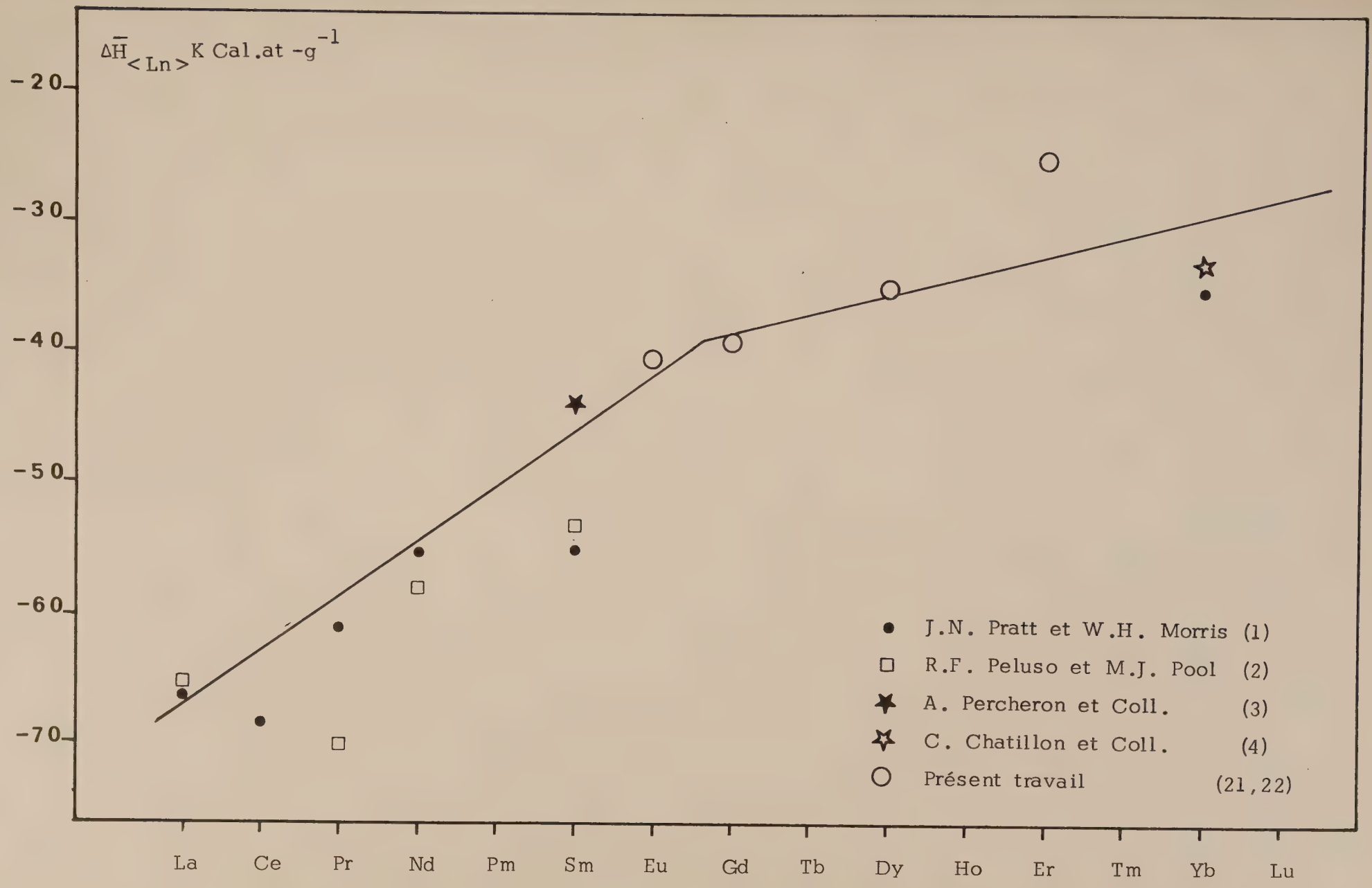

$\Delta\bar{H}_{<Ln>}$ K Cal.at -g^{-1}
-20
-30
-40
-50
-60
-70
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
J.N. Pratt et W.H. Morris (1)
R.F. Peluso et M.J. Pool (2)
A. Percheron et Coll. (3)
C. Chatillon et Coll. (4)
Présent travail (21,22)

Figure 14

Elément	T_K	$\overline{\Delta H}_{<Me>}$ kcal.at-g^{-1}	Réf.
Ca	775 706	- 26,86 - 29,25	23
Sr	775 704	- 31,54 - 33,81	23
Ba	775 704	- 37,75 - 38,98	23
Eu	957	- 40,4	Présent Travail
Yb	857	- 33,3	4

Tableau X

4-2 Chaleurs de formation des composés définis du type $LnSn_3$:

Bien que le nombre de déterminations soit insuffisant, nous voyons que les chaleurs de formation de $EuSn_3$ et $YbSn_3$ ne s'écartent pas notablement de la loi de variation établie pour les terres rares trivalentes étudiées ($LaSn_3$, $SmSn_3$, $GdSn_3$) (Figure 15) on peut en déduire que l'Europium et l'Ytterbium ne changent pas d'état électronique au cours de la formation des composés $EuSn_3$ et $YbSn_3$.

Ceci est confirmé par la dimension du paramètre de la maille cristalline de $EuSn_3$ et $YbSn_3$ par rapport à celle des autres composés des terres rares (Fig. 10). La mesure de la susceptibilité magnétique et l'étude du spectre MÖSSBAUER de $YbSn_3$ confirment également cette valence[25].

Le "milieu énergétique" métallique liquide ou solide ne paraît pas dans le cas des Lanthanides provoquer d'importantes transitions électroniques. Notre travail sur l'étain le montre, d'autres travaux[26] sur le plomb et le mercure conduisent à la même conclusion.

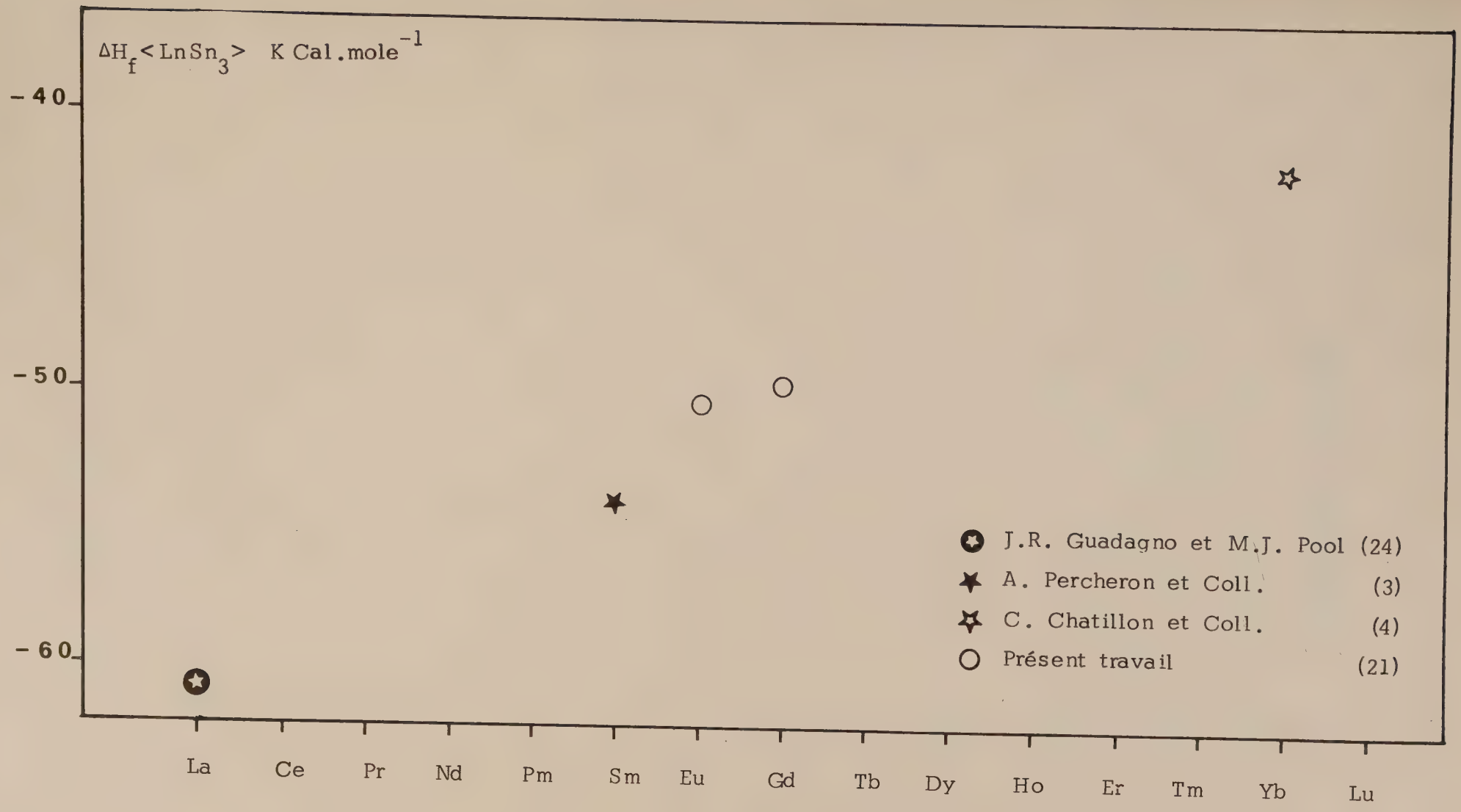

$\Delta H_f < LnSn_3 >$ K Cal.mole^{-1}
-40
-50
-60
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
J.R. Guadagno et M.J. Pool (24)
A. Percheron et Coll. (3)
C. Chatillon et Coll. (4)
Présent travail (21)

Figure 15

RESUME et CONCLUSIONS

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution à l'étude thermodynamique des systèmes Ln-Sn. Nous avons complété les données relatives à ces alliages en mesurant les chaleurs de dissolution de l'Europium, du Gadolinium, du Dysprosium et de l'Erbium dans l'étain liquide d'une part, et les enthalpies de formation des composés définis $EuSn_3$ et $GdSn_3$ d'autre part.

Une classification de l'évolution des propriétés physicochimiques et thermodynamiques des éléments et composés est proposée en fonction du numéro atomique des Lanthanides. La base de cette présentation apparaît intimement reliée à la structure électronique des éléments des terres-rares, ce qui permet de déduire leur état de valence dans un "milieu énergétique" métallique. Cette interprétation montre combien il faut être prudent lors de l'estimation par extrapolation ou interpolation d'une grandeur thermodynamique relative à un élément d'une série, fût-elle aussi homogène que celle des Lanthanides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - J.N. PRATT et W.H. MORRIS - J. Less Common Metals, 1965, 10, 91-97

(2) - R.F. PELUSO et M.J. POOL - Proc. Fourth Rare Earth Research Conf. Phoenix, Arizona, 1964, p. 269-279.

(3) - A. PERCHERON, J.C. MATHIEU et F. TROMBE - C.R. Acad. Sci., 1968, 266, Série C, p. 848.

(4) - C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON, J.C. MATHIEU et J.C. ACHARD - C.R. Acad. Sci., 1970, 270, Série C, p. 473.

(5) - J.C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER - "Thermodynamics", Vol. I, I.A.E.A., Vienne, 1966, p. 75

(6) - A. TIAN - J. Chim. Phys., 1923, 20, p. 132

(7) - B. JOUNEL - Thèse de Doctorat 3ème Cycle - Faculté des Sci. Grenoble, Avril 1969

(8) - R. HULTGREN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON et K.K. KELLEY - Selected Values of Thermodynamic properties of metals and alloys, J. Wiley et Sons Inc., N.Y., Londres, 1963

(9) - R. HULTGREN, R.L. ORR et K.K. KELLEY - Supplement to Selected Values of Thermodynamic properties of metals and alloys, University of California, Berkeley, California

(10) - F.H. SPEDDING, J.J. HANAK et A.H. DAANE - Trans. Met. Soc., 1958, p. 379

(11) - E.A. GUGGENHEIM - "Mixtures", Clarendon Press, Oxford, 1952

(12) - W.L. BRAGG et E.J. WILLIAMS - Proc. Roy. Soc., 1934, A 145, p. 699

(13) - Y.A. ROCHER - Structure électronique des métaux des terres rares. Thèse Doct.Ing. Paris 1962, n° 743 bis

(14) - K.A. GSCHNEIDER, Jr. - Rare Earth Alloys Ed. V. Nostrand, New-York

(15) - L. BREWER - J. Optical Soc. America, 1971, 61, 8, p. 1101

(16) - K.A. GSCHNEIDER, Jr. - J. Less Common Metals, 1971, 25, p. 405.

(17) - D.A. JOHNSON - J. Chem. Soc., 1969, Sect. A, p. 2577

(18) - Ch.E. HOLLEY, Jr. - Contr. from the Univ. of California, Los Alamos Scientific Laboratory Los Alamos, New Mexico 87 544

(19) - J.R. HARRIS et G.V. RAYNOR - J. Less Common Metals, 1965, 9, p. 7

(20) - K.A. GSCHNEIDER, Jr. - J. Less Common Metals, 1969, 17, p. 13

(21) - A. BACHA, C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON et J.C. MATHIEU - C.R. Acad. Sci., 1972, 274, Série C, p. 680

(22) - A. BACHA, C. CHATILLON, A. PERCHERON et J.C. MATHIEU - C.R.Acad. Sci. 1972, 275, série C, p. 921

(23) - J.R. GUADAGNO, M.J. POOL et S.S. SHEN - Met. Trans. 1970, 1, 1779

(24) - J.R. GUADAGNO, M.J. POOL, S.S. SHEN et P.J. SPENCER - Trans. Met. Soc. AIME, 1968, 242, 2013

(25) - A. PERCHERON, A. BACHA, C. CHATILLON et J.C. MATHIEU - Journées d'études des méthodes thermochimiques, S.C.F. Nice, Oct.1971

(26) - A. PALENZONA - J. Less. Common Metals 1966, 10, 290-292

(27) - L.L. AMES, P.N. WALSH et D.WHITE - J. Phys. Chem., 1967, 71, 8, 2707-18

TABLE des MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - MESURES CALORIMETRIQUES RELATIVES AUX SYSTEMES Ln-Sn	3
1- Appareillage	4
2- Mode opératoire	5
3- Mesures calorimétriques des chaleurs de dissolution de Eu, Gd, Dy et Er dans l'étain liquide	7
4- Mesures des enthalpies de formation des composés définis $EuSn_3$ et $GdSn_3$	11
5- Présentation synthétique des résultats et discussion	14
CHAPITRE II - CORRELATIONS ENTRE QUELQUES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LANTHANIDES ET DE LEURS COMPOSES	17
1- Structure électronique des éléments	18
2- Lois de variation de quelques grandeurs physicochimiques en fonction du numéro atomique de l'élément des terres rares	19
3- Interprétation des lois de variation	20
3-1 Cas des variations régulières	20
3-2 Cas des variations irrégulières	22
4- Cas des variations des chaleurs de dissolution limites des terres rares dans l'étain et des chaleurs de formation des composés définis du type $LnSn_3$	23
4-1 Variation de la chaleur de dissolution en fonction du numéro atomique	23
4-2 Chaleurs de formation des composés définis du type $LnSn_3$	24
RESUME et CONCLUSION	25
BIBLIOGRAPHIE	26

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

E. BONNIER

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

M. SOUTIF